

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08J 5/22, H01M 8/10, 8/02, C25B 9/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29763 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07919 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Dezember 1998 (05.12.98) (30) Prioritätsdaten: 197 54 305.7 8. Dezember 1997 (08.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, D-60529 Frankfurt (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). KNAUF, Rüdiger [DE/DE]; Im Obergarten 11, D-65719 Hofheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG; Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MEMBRANE USED TO OPERATE FUEL CELLS AND ELECTROLYZERS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEMBRAN ZUM BETRIEB VON BRENNSTOFFZELLEN UND ELEKTROLYSEUREN		
<div style="text-align: center;"> <p>sPEEK mit $x+y=1$ WITH</p> </div>		
(57) Abstract		
<p>A membrane used in polymer electrolyte-fuel cells, containing sulfonated aromatic polyetherketone (sPEEK) of general formula (I), characterized in that the ion exchange equivalent (IEC) of said sulfonated polyetherketone is 1.35–1.95 mmol (–SO₃H)/g (polymer) and in that the membrane has a long-term stability of at least 1,000 hours at an operating voltage of 0.4–1.1V.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Membran für den Einsatz in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren enthaltend ein sulfoniertes aromatisches Polyetheretherketon der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß das Ionen-Austausch-Äquivalent (I.E.C.) des sulfonierten Polyetheretherketons im Bereich von 1,35 bis 1,95 mmol (–SO₃H)/g(Polymer) liegt, und daß die Membran bei einer Betriebsspannung von 0,4 bis 1,1V eine Langzeitstabilität von mindestens 1000 Stunden aufweist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

- 5 Verfahren zur Herstellung einer Membran zum Betrieb von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren

Gegenstand der Erfindung sind Membranen aus sulfonierten Polyetheretherketonen (sPEEK), die auf Grund einer besonderen Kombination verschiedener Parameter
10 insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren tauglich sind.

Per- oder teilfluorierte Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere sind aus der Literatur hinreichend bekannt. Für elektrochemische Zwecke geeignete Membranen aus diesen Polymeren sollen gute Membranstabilitäten, ausreichende chemische Stabili-
15 tät unter den Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren und hohe Werten für die Protonenleitfähigkeit aufweisen (A. E. Steck in Materials For Fuel Cell Systems I, Proc. Int. Symp. On New Materials for Fuel Cell Systems, O. Savadogo, P.R. Roberge, T.N. Veziroglu, Montreal 1995, S. 74-94).

Allerdings sind Membranen aus diesen Polymeren durch die notwendigen Fluorierungsschritte bei dem Monomeren teuer und lassen sich zudem nur schwer verarbeiten. Dadurch können bei fluorierten Materialien z.B. nicht oder nur mit großem Aufwand dünne Membranen ($< 50 \mu\text{m}$) hergestellt werden, wodurch das Wasser-
20 management in diesen Membranen erschwert wird.

Eine Wiederverwertung der Polymere ist durch die schwierige Handhabung dieser
25 Stoffe, besonders durch deren Schwerlöslichkeit, erschwert oder gar unmöglich.

Die Herstellung sulfonierter Polyetheretherketone wird z.B. in EP-A- 0 008 895 und EP-A-O 575 807 wie auch in Polymer, Vol. 35, 1994, Seite 5491-5497 beschrieben.

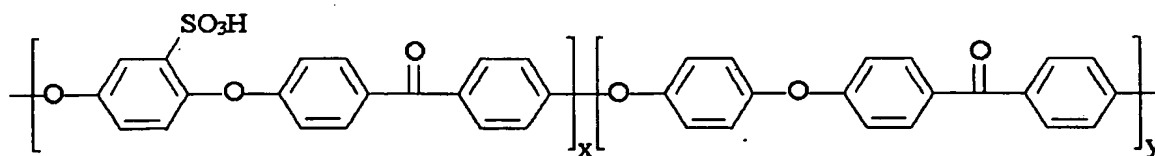
30 Die Verwendung von Polyetherketonen in Brennstoffzellen wird z.B. in WO 96/29359 beschrieben. Konkrete Hinweise, welche der beschriebenen Polyetheretherketone unter Brennstoffzellenbedingungen überhaupt tauglich und somit

wirtschaftlich interessant sind, werden im Stand der Technik allerdings nicht gegeben.

Auch wird in der aktuellen Literatur häufig immer noch die Einsetzbarkeit nicht-perfluorierter Materialien bestritten. Bisher lagen die Betriebsdauern, die mit solchen Materialien in Brennstoffzellen erreicht werden konnten bei maximal 600 Stunden (A. E. Steck in "New Materials For Fuel Cell Systems 1", Proc. Of the 1st Intern. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, S. 82).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Membranen aus sulfonierten Polyetheretherketonen zur Verfügung zu stellen, die auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften und ihrer hohen Langzeitstabilität für den Einsatz in Brennstoffzellen besonders geeignet sind. Ferner stellen die erfindungsgemäßen Membranen einen preiswerten und umweltfreundlichen Ersatz zu Membranen aus fluorierten Materialien.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Membranen, die sich insbesondere für den Einsatz in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren eignet, enthaltend ein sulfoniertes aromatisches Polyetheretherketon der allgemeinen Formel (I)



sPEEK mit $x+y=1$

dadurch gekennzeichnet, daß das Ionen-Austausch-Äquivalent (I.E.C.) des sulfonierten Polyetheretherketons im Bereich von 1,35 bis 1,95 mmol (-SO₃H)/ g (Polymer), vorzugsweise im Bereich von 1,50 bis 1,75 mmol (-SO₃H)/ g (Polymer), liegt

und die Membranen bei einer Betriebsspannung von 0.4 V bis 1,1 V eine Langzeitstabilität von mindestens 1000 Stunden aufweist.

Überraschend wurde gefunden, daß für sulfonierte Polyetherketone, die für die Anwendung in elektrochemischen Zellen, wie z.B. Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen, geeignet sein sollen, hinsichtlich verschiedener chemischer und physikalischer Parameter, wie z.B. das Molekulargewicht oder den Sulfonierungsgrad, sehr enge Grenzen eingehalten werden müssen.

Einen wesentlichen Parameter stellt das Molekulargewicht des verwendeten Polymeres dar. Durch die Sulfonierung des Stammpolymeren und die damit verbundene Überführung in einen Ladung tragenden Polyelektrolyten kommt es zu einer teilweisen Entknäulung (s. B. Vollmert, Molecular Heterogeneties in Polymers and Association of Macromolecules, IUPAC Symposium Marienbad, Pure and Appl. Chem. 43, 183-205, 1975 und M. Hoffmann, Die Verhakung von Fadenmolekülen und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von Polymeren, Prog. Colloid. Pol. Sci. 66, 73-86, 1979) des Polymeren durch die gegenseitige Abstoßung der Ladungszentren am Polymerrückrat.

Die erfindungsgemäßen Membranen enthalten sulfonierte Polymere mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 50 000 g/mol bis 310 000 g/mol, vorzugsweise 100 000 bis 240 000 g/mol (bestimmt in NMP (N-Methylpyrrolidon), 0.05 % Lithiumchlorid-Zusatz, 60 °C, PS-Eichung, Waters-Säule durch GPC). Zu kleine Molekulargewichte äußern sich in ungenügenden mechanischen Eigenschaften der Membranen; zu große Molekulargewichte erfordern bei der Sulfonierung große Verdünnungen, um die Viskosität in einem geeigneten Rahmen zu halten. Große Verdünnungen sind wegen des erhöhten Schwefelsäureverbrauches unwirtschaftlich (siehe auch Vergleichsbeispiel mit $M_w = 390\,000$ Tabelle 2). Bei Polymeren mit zu hohen Molekulargewichten muß die Konzentration vor der Sulfonierung drastisch gesenkt werden, da sich die Lösungen ansonsten nicht weiterverarbeiten lassen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen eingesetzten Polymere weisen im trocknen Zustand ein Elastizitäts-Modul (E-Modul) größer gleich 1300 N/mm^2 und eine Bruchdehnung im trocknem Zustand nach vierstündiger Aufbewahrung im Klimaschrank bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte von $\geq 20\%$ (Dicke $40 \mu\text{m}$), bevorzugt $\geq 70\%$, insbesondere bis zu 150 % auf. Aufgrund des hohen E-Moduls im trocknen Zustand besitzen die erfindungsgemäßen Membranen eine ausreichende Bruchdehnung, was ein wichtiges Kriterium für eine gute Weiterverarbeitbarkeit darstellt.

10 ~~Im nassen Zustand darf das E-Modul der Membranen nicht unter 100 N/mm^2 sinken, um auch im befeuchteten Zustand eine Mindestfestigkeit der Membran bzw. Membran-Elektroden-Einheit sicherzustellen.~~

15 Ein weiteres wichtiges Kriterium, das erfüllt sein muß, um erfindungsgemäß besonders leistungsfähige Membranen zu erhalten, ist der Sulfonierungsgrad der Polymere. Unter Sulfonierungsgrad versteht man den Anteil der sulfonierten Wiederholungseinheiten im Verhältnis zur Gesamtanzahl der Wiederholungseinheiten. Diesem Wert proportional ist das Ionen-Austausch-Äquivalent (I.E.C.), das in Millimol Sulfonsäuregruppen pro Gramm Polymer ausgedrückt wird. Der Kehrwert
20 des I.E.C. wird als Äquivalentgewicht bezeichnet und üblicherweise in Gramm Polymer pro Mol Sulfonsäuregruppen angegeben. Der I.E.C. wird aus dem durch Elementaranalyse bestimmten Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel errechnet.

25 Polyetheretherketone, die sich für die erfindungsgemäßen Membranen eignen, besitzen ein Ionen-Austausch-Äquivalent des sulfonierten Polyetherketons im Bereich von 1,35 bis 1,95, insbesondere von 1,50 bis 1,75 mmol ($-\text{SO}_3\text{H}$)/g(Polymer).

30 Ist der I.E.C.-Wert höher, so können sich eine Vielzahl von Problemen ergeben. Bei einem Sulfonierungsgrad, der nur unwesentlich über dem Optimum des angegebenen Sulfonierungsgrades liegt, ist bereits mit einer starken Quellung der Membran

bei Kontakt mit Wasser zu rechnen. Dieses Quellverhalten beeinträchtigt den Membran-Elektrodenverbund stark (s.o. angesprochene Festigkeit im nassen Zustand). Liegt der Sulfonierungsgrad über der angegebenen Obergrenze, so ist das synthetisierte Polymer in Kontakt mit Wasser mechanisch nicht beständig genug
5 oder sogar bereits ganz oder teilweise - besonders bei Temperaturen oberhalb von 50 °C wasserlöslich, was sich auch in einem E-Modul unter 100 N/mm² zeigt.

Mit zunehmenden Sulfonierungsgrad steigt allerdings die wesentlichste Kenngröße einer protonenleitenden Membran, die Protonenleitfähigkeit, kontinuierlich an, was
10 sich in einer höheren Leistung (W/cm²) einer höher sulfonierten Membran widerspiegelt. Daher ist es besonders schwierig ein gutes Gleichgewicht zwischen einem möglichst hohen Sulfonierungsgrad, ohne, daß das enthaltene Polymer (mit Wasser) eine zu hohe Löslichkeit und eine zu kleine mechanische Festigkeit aufweist, und einer möglichst hohen Protonenleitfähigkeit zu finden. Bereits ein I.E.C.
15 von 1.30 spiegelt sich in einer sehr geringen Leistung der Brennstoffzelle wieder (siehe erstes Beispiel in Tabelle 1).

Die für die erfindungsgemäßen Membranen verwendeten sulfonierten Polymere besitzen, in Kontakt mit reinem Wasser gemessen, bei Raumtemperatur eine
20 Protonenleitfähigkeit von $> 3 \times 10^{-3}$ S/cm, vorzugsweise $> 2 \times 10^{-2}$ S/cm, insbesondere bis zu 300 mS/cm.

Mit den erfindungsgemäßen Membranen, enthaltend sulfonierte aromatische Polyetherketone der Formel (I), lassen sich Betriebsdauern von mindestens 1000
25 Stunden, insbesondere von ≥ 3000 Stunden, vorzugsweise ≥ 4000 Stunden, problemlos auch mit einem nicht-perfluorierten Material realisieren.

Beispiele:**1) Herstellung des sulfonierten Polymeren**

5 30 g getrocknetes Polyetherketon werden in 420 g konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 5°C unter intensivem Rühren mit einer Zahnscheibe eingetragen. Danach läßt man noch 30 Minuteniterrühren und erhöht dann die Temperatur innerhalb von 45 Minuten bis auf 50°C. Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht wird kühlt man die Lösung

10 wieder bis auf 5°C ab und gießt sie langsam auf Eiswasser. Das Produkt wird mit entsalztem Wasser sulfatfrei (Test mit BaCl₂-Lösung) gewaschen, im Vakuumtrockenschrank getrocknet und gemahlen. Der Sulfonierungsgrad wird durch Elementaranalyse aus dem Kohlenstoff/Schwefelverhältnis errechnet.

15 2) Herstellung der Filme

Das gemahlene, trockene Polymer (Korngröße ca. 80 µm, Wassergehalt < 0.5 %) wird schnell in die entsprechende Menge NMP eingebracht und unter Inertgas bei 80°C unter Intensivem Rühren gelöst, so daß eine ca. 18 %ige Lösung entsteht.

20

Die nach heiße Lösung wird über ein Polypropylen-Vlies mit einer mittleren Maschenweite von 1 µm filtriert und noch am selben Tag auf Glasplatten ausgerollt und in einem Staubfreien Umluftofen bei 80°C unter Normaldruck über Nacht getrocknet. Die Filme werden trocken von der Glasplatte abgezogen.

25 Abbildungen 1 bis 5

Lebensdauertest einer sPEEK Membran mit einem Sulfonierungsgrad von 50% und einer Dicke von 40 µm über 4300 h beim Betrieb mit H₂/O₂ bei 50°C, drucklos.

30

Der Leistungsabfall bei 2700 Stunden und 3330 Stunden beruht auf dem Umstand, daß es bei der Versuchsdurchführung zweimal zu einem Ausfall der Gaszufuhr kam. Nach erneuter Gaszufuhr lieferte die Brennstoffzelle die gleiche Leistung wie zuvor.

5

Tabelle 1: Leistungsdaten für sPEEK

Die aufgeführten Polyetherketone wurden mit Hilfe einer Brennstoffzelle (Betriebsbedingungen: Zelltemperatur 45°C, Normaldruck bis max. 0,2 bar Überdruck, Befeuchtung an der Luftseite, selbst hergestellte Elektrode mit 0,2-0,3 mg Pt / cm²) vermessen.

10

Membran	IEC (mmol SO ₃ H/g Polymer)	Sulfonierungs- grad	Leistung 0,7 V	max. Leistung
sPEEK	1,30	42 %	34 mW	52 mW bei 510 mV
sPEEK	1,47	50 %	222 mW	386 mW bei 519 mV
sPEEK	1,62	54 %	290 mW	560 mW bei 550 mV
sPEEK	1,73	58 %	278 mW	523 mW bei 523 mV
sPEEK	1,80	61 %	235 mW	389 mW bei 490 mV
sPEEK	1,82	63 %	229 mW	342 mW bei 517 mV

15

20

Tabelle 2:

Reißfestigkeiten , E-Modul einer trockenen Folie (bei 23 °C, 50 % Luftfeuchte) und zugehörige Molekulargewichte nach PC in NMP

25

Membran	Sulfonierungs- grad	E-Modul [N/mm ²]	Reißdeh- nung	Molekulargewicht M _w	Molekulargewichts- verteilung M _w /M _n
sPEEK	42 % (1,30)	1519	22 %	154 000	2,90
sPEEK	50 % (1,47)	1606	61 %	k.A.	k. A.
sPEEK	54 % (1,62)	1527	59 %	176 000	2,20
sPEEK	58 % (1,73)	1385	100 %	203 000	2,94
sPEEK	61 % (1,80)	713	112 %	390 000	5,40

30

Tabelle 3:

Protonenleitfähigkeitsdaten und mechanische Eigenschaften werden in Wasser bei 23°C gemessen (Protonenleitfähigkeit gemessen mit einer 4-Pol-Anordnung bei einer Frequenz zwischen 30 und 3000 Hz, Phasenlage zwischen -1 und + 1 Hz). Es gelten die unter Tabelle 2) genannten Molekulargewichtsdaten.

Vorbehandlung der Membran zur Messung der Protonenleitfähigkeit: bei 40°C für 30 Minuten in 5 %iger Salpetersäure einlegen und danach mit destilliertem Wasser waschen.

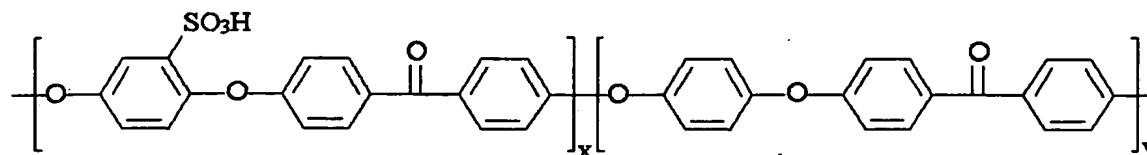
Vorbehandlung der Membran zur Messung der mechanischen Eigenschaften: bei 40°C für 30 Minuten in 5 %iger Salpetersäure einlegen und danach mit dest. Wasser waschen. Bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte 4 h trocknen und 30 Minuten bei 23°C wässern.

Membran	Sulfonierungs- grad (IEC)	E-Modul [N/mm ²]	Reiß- dehnung	Protonenleitfähigkeit [mS/cm]
sPEEK	42 % (1,30)	730	107 %	15
sPEEK	50 % (1,47)	k. A.	k. A.	42
sPEEK	54 % (1,62)	523	211 %	k. A.
sPEEK	58 % (1,73)	516	218 %	57
sPEEK	61 % (1,80)	180	281 %	56

k. A. keine Angaben vorhanden

Patentansprüche:

- 5 1. Membran enthaltend ein sulfoniertes aromatisches Polyetheretherketon der allgemeinen Formel (I)



sPEEK mit $x+y=1$

- dadurch gekennzeichnet, daß das Ionen-Austausch-Äquivalent (I.E.C.) des sulfonierten Polyetheretherketons im Bereich von 1,35 bis 1,95 mmol (-SO₃H)/ g (Polymer) liegt, und daß die Membran bei einer Betriebsspannung von 0,4 bis 1,1V eine Langzeitstabilität von mindestens 1000 Stunden aufweist.

2. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht M_w des sulfonierten Polymers der Formel (I) im Bereich von 50 000 bis 310 000 g/mol (bestimmt durch PC: NMP, 0,05% LiCl-Zusatz, 60°C) liegt.

3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polymer der Formel (I) im Kontakt mit reinem Wasser eine Protonenleitfähigkeit von $> 3 \times 10^{-3}$ S/cm besitzt.

4. Membran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das E-Modul des Polymers der Formel (I) im trocknen Zustand > 1300 N/mm² ist.

5. Membran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bruchdehnung des Polymers der Formel (I) im trockenem Zu-

stand nach vierstündiger Aufbewahrung im Klimaschrank bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchte > 20% ist.

6. Verwendung einer Membran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis
5 für den Einsatz in Brennstoff- oder Elektrolysezellen.
-

Fig. 1

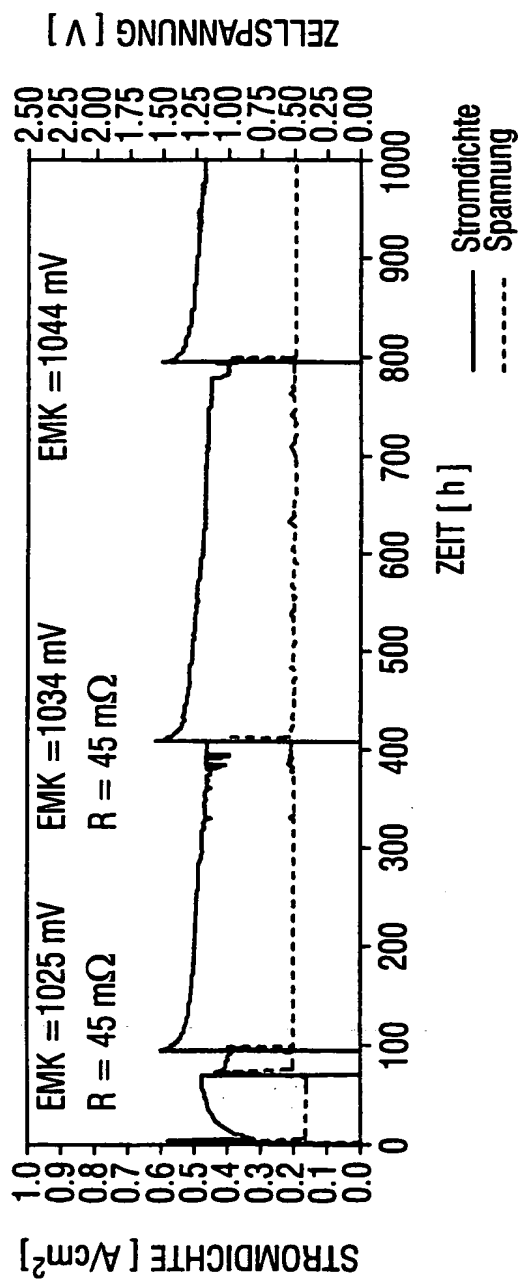


Fig. 2

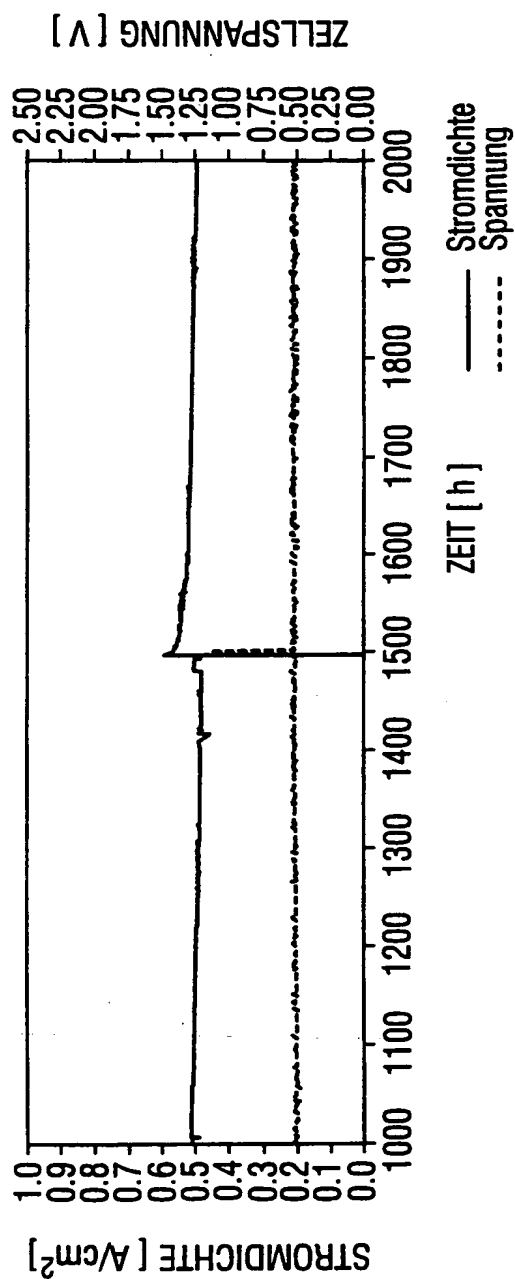


Fig. 3

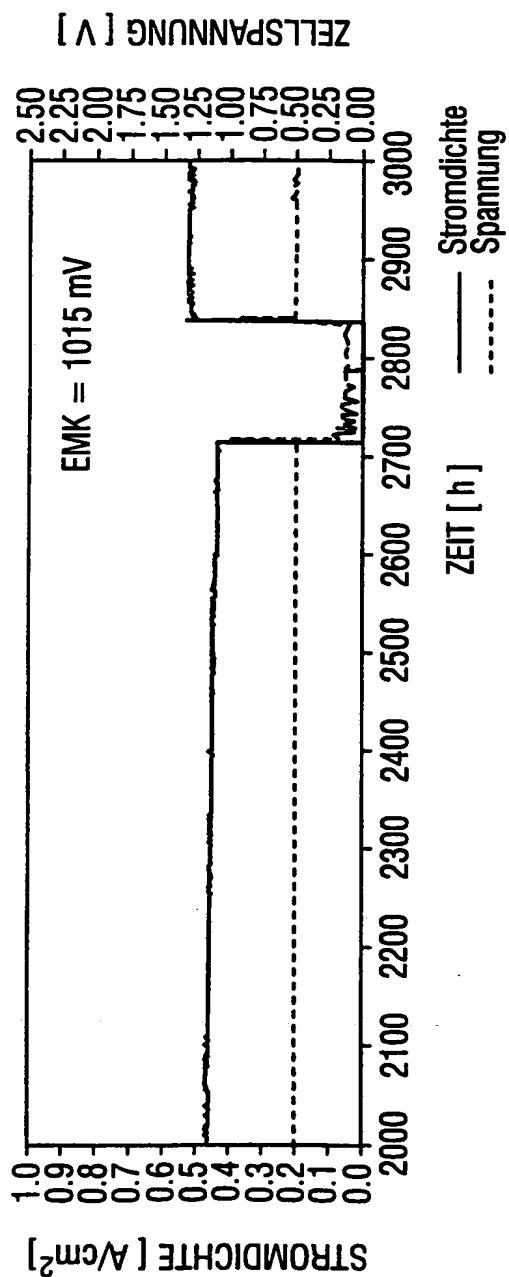
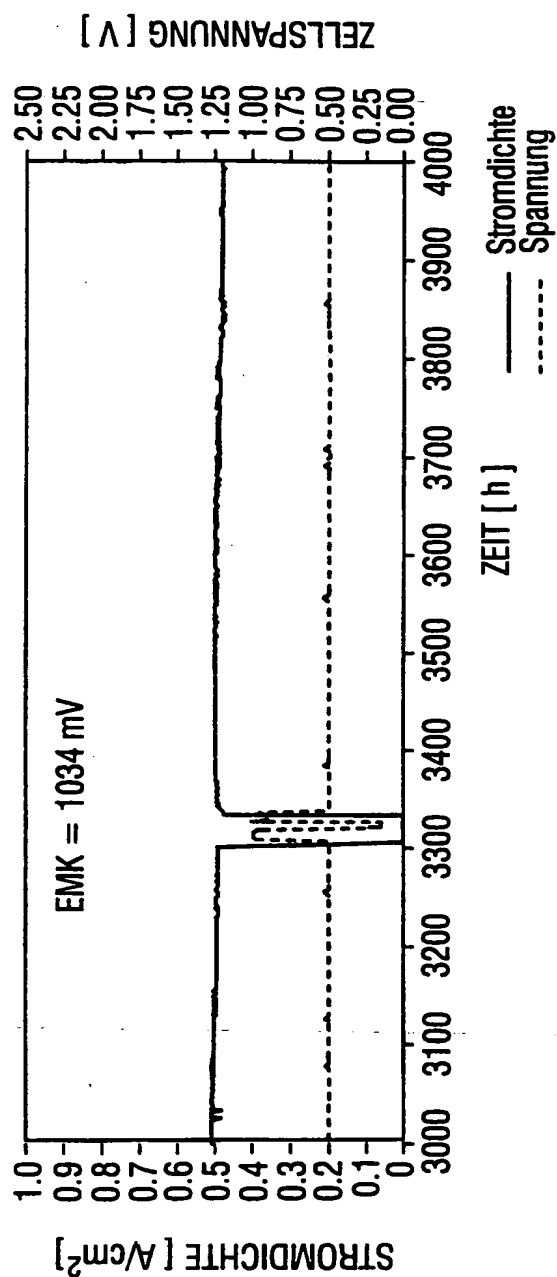
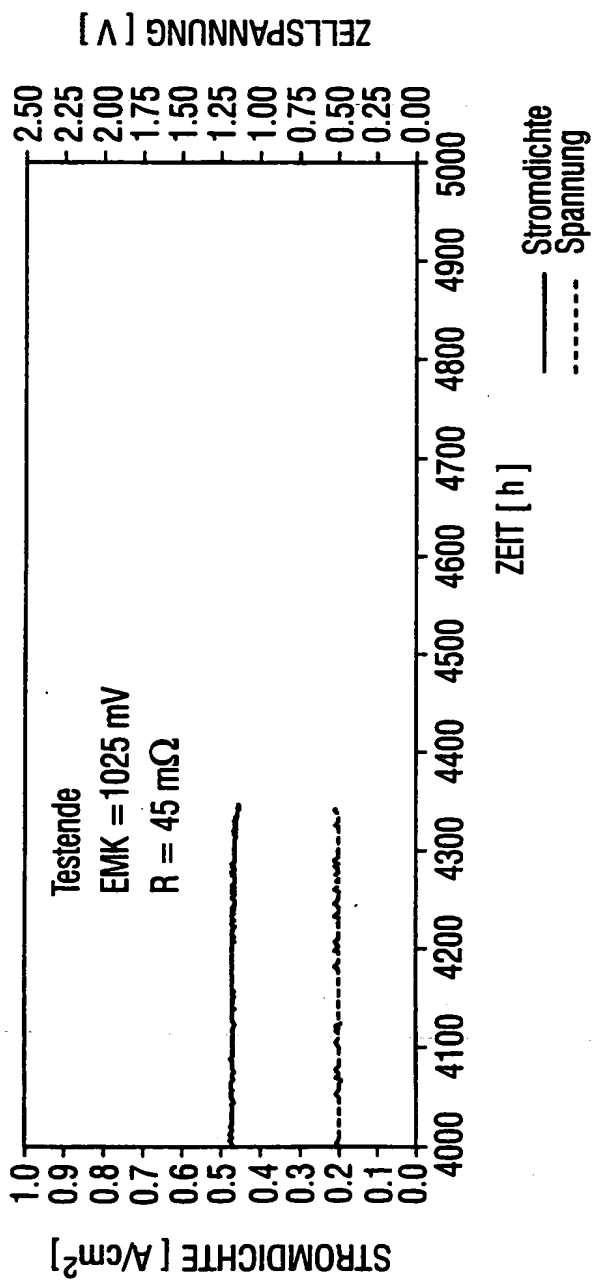


Fig. 4



3 / 3

Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J5/22 H01M8/10 H01M8/02 C25B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J H01M C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 33 21 860 A (BERGHOF FORSCHUNGSINST) 20 December 1984 see claims 1-3	1
A	DE 34 02 471 A (BERGHOF FORSCHUNGSINST) 1 August 1985	1-5
A	WO 96 29359 A (CLAUSS JOACHIM ;DECKERS GREGOR (DE); HOECHST AG (DE); WITTELER HEL) 26 September 1996 cited in the application see claims 1-21	6
A	EP 0 417 908 A (ICI PLC) 20 March 1991 see claims 1,2	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 1999

Date of mailing of the international search report

06/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07919

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3321860 A	20-12-1984	NONE	
DE 3402471 A	01-08-1985	NONE	
WO 9629359 A	26-09-1996	DE 19510027 A DE 19545643 A CA 2215960 A EP 0815159 A JP 11502245 T	26-09-1996 12-06-1997 26-09-1996 07-01-1998 23-02-1999
EP 0417908 A	20-03-1991	AU 6097190 A CA 2025209 A HU 64877 A JP 3106424 A	21-03-1991 16-03-1991 28-03-1994 07-05-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07919

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J5/22 H01M8/10 H01M8/02 C25B9/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J H01M C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 33 21 860 A (BERGHOF FORSCHUNGSINST) 20. Dezember 1984 siehe Ansprüche 1-3	1
A	DE 34 02 471 A (BERGHOF FORSCHUNGSINST) 1. August 1985	1-5
A	WO 96 29359 A (CLAUSS JOACHIM ;DECKERS GREGOR (DE); HOECHST AG (DE); WITTELER HEL) 26. September 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-21	6
A	EP 0 417 908 A (ICI PLC) 20. März 1991 siehe Ansprüche 1,2	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3321860	A	20-12-1984	KEINE		
DE 3402471	A	01-08-1985	KEINE		
WO 9629359	A	26-09-1996	DE	19510027 A	26-09-1996
			DE	19545643 A	12-06-1997
			CA	2215960 A	26-09-1996
			EP	0815159 A	07-01-1998
			JP	11502245 T	23-02-1999
EP 0417908	A	20-03-1991	AU	6097190 A	21-03-1991
			CA	2025209 A	16-03-1991
			HU	64877 A	28-03-1994
			JP	3106424 A	07-05-1991